

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 38 32 142 C 2**

⑳ Aktenzeichen: P 38 32 142.4-43
㉑ Anmeldetag: 22. 9. 88
㉒ Offenlegungstag: 12. 4. 90
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 12. 3. 92

㉔ Int. Cl.⁵:
C 09 D 133/04
C 09 D 161/28
C 09 D 167/00
C 09 D 175/04
C 09 D 5/10
C 09 D 7/02
B 05 D 7/14
B 05 D 7/24
B 44 F 1/00
B 44 D 5/00

DE 38 32 142 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:
BASF Lacke + Farben AG, 4400 Münster, DE

㉖ Erfinder:
Müller, Bodo, Dr.; Martin, Eric, 8700 Würzburg, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	37 25 600 A1
DE	37 25 371 A1
EP	00 38 127 B1
EP	01 79 628 A2

㉘ Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzugs und
wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen

DE 38 32 142 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche sowie pseudoplastische und/oder thixotrope wasser verdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die zur Herstellung der Basisschicht von Zweischichtlackierungen des base coat/clear coat Typs geeignet sind.

Insbesondere bei der Automobillackierung, aber auch in anderen Bereichen, in denen man Überzüge mit guter dekorativer Wirkung und gleichzeitig einen guten Korrosionsschutz wünscht, ist es bekannt, Substrate mit mehreren, übereinander angeordneten Überzugsschichten zu versehen.

Mehrschichtlackierungen werden bevorzugt nach dem sogenannten base coat/clear coat-Verfahren eingebracht, d. h. es wird ein pigmentierter Basislack vorlackiert und nach kurzer Abluftzeit ohne Einbrennschritt (naß-in-naß-Verfahren) mit Klarlack überlackiert. Anschließend werden Basislack und Klarlack zusammen eingebrannt.

Besonders große Bedeutung hat das base coat/clear coat-Verfahren bei der Applikation von Automobil-Metalleffektlacken erlangt.

Wirtschaftliche und ökologische Gründe haben dazu geführt, daß versucht wurde, bei der Herstellung von Mehrschichtüberzügen wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen einzusetzen.

Die Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung dieser Basisschichten müssen nach dem heute üblichen rationellen naß-in-naß-Verfahren verarbeitbar sein, d. h. sie müssen nach einer möglichst kurzen Vortrocknungszeit ohne Einbrennschritt mit einer transparenten Deckschicht überlackiert werden können, ohne störende Anlöseerscheinungen und "strike-in"-Phänomene zu zeigen.

Bei der Entwicklung von Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von Basisschichten von Metalleffektlacken des base coat/clear coat-Typs müssen außerdem noch weitere Probleme gelöst werden. Der Metalleffekt hängt entscheidend von der Orientierung der Metallpigmentteilchen im Lackfilm ab. Ein im "naß-in-naß"-Verfahren verarbeitbarer Metalleffektbasislack muß demnach Lackfilme liefern, in denen die Metallpigmente nach der Applikation in einer günstigen räumlichen Orientierung vorliegen und in denen diese Orientierung schnell so fixiert wird, daß sie im Laufe des weiteren Lackierprozesses nicht gestört werden kann.

In der EP-A-38 127 wird ein Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Überzüge des base coat/clear coat-Typs offenbart, bei dem wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen verwendet werden, die stabil dispergierte vernetzte Polyacrylatmikroteilchen enthalten und einen pseudoplastischen und/oder thixotropen Charakter aufweisen.

In der EP-A-38 127 wird empfohlen, den vernetzten Polyacrylatmikroteilchen enthaltenden wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen zur Einstellung der gewünschten pseudoplastischen und/oder thixotropen Eigenschaften Verdickungsmittel zuzusetzen. Beschrieben und in den Beispielen eingesetzt werden nur Verdickungsmittel auf Polyacrylatbasis. Diese speziellen Verdickungsmittel müssen aber in sehr großen Mengen zugesetzt werden, um die gewünschten Eigenschaften der wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen zu erzielen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht in der Bereitstellung eines neuen Verfahrens gemäß Oberbegriff des ersten Patentanspruches. Mit Hilfe dieses neuen Verfahrens sollen die oben geschilderten Probleme des Standes der Technik überwunden bzw. vermindert werden.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren gemäß Oberbegriff des ersten Patentanspruchs gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper, Xanthan enthält.

Es war überraschend und in keiner Weise vorhersehbar, daß unter der sehr großen Anzahl verschiedener Verdickungsmittel für wäßrige Lacksysteme ausgerechnet Xanthan derartig wirkungsvoll die pseudoplastischen und/oder thixotropen Eigenschaften der wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen einstellt.

Durch die Verwendung von Xanthan als Verdickungsmittel werden überraschenderweise weder Feuchtigkeitsempfindlichkeit noch Haftungseigenschaften noch Metalleffekt der erhaltenen Filme negativ beeinflusst. Die Verwendung von Xanthan erlaubt vielmehr die Applikation von Basislacken mit sehr geringem Festkörper (10 bis 20 Gew.-%), was sich positiv auf den Metalleffekt der erhaltenen Beschichtungen auswirkt. Nicht zuletzt treten bei der Inkorporation von Xanthan in wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen, insbesondere in solche, die als Bindemittel ein Melaminharz enthalten, keine Unverträglichkeitserscheinungen auf.

Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Applikation einer Basisbeschichtungszusammensetzung gemäß Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Im folgenden werden die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen näher erläutert.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten als flüssiges Lösungsmittel Wasser, das ggf. auch noch organische Lösungsmittel enthalten kann. Der Anteil an organischen Lösungsmitteln wird so gering wie möglich gehalten.

Als Beispiele für Lösungsmittel, die im Wasser vorhanden sein können, seien heterocyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Glykolether, Ester, Amide und Ketone, wie z. B. N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren Acetate, Butyldiglykol, Diethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon genannt.

asserverdünbares Bindemittel

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen können im Prinzip alle für das in Rede stehende Verfahren geeigneten wasserverdünbaren Bindemittel und Mischungen aus diesen Bindemitteln enthalten. (Unter "wasserverdünbaren Bindemitteln" werden alle Bindemittelbestandteile exclusive der vernetzten Polyacrylatmikroteilchen verstanden. Im Gegensatz dazu wird der Bindemittelfestkörper der in Rede stehenden Basisbeschichtungszusammensetzungen ermittelt, indem die in einer Basisbeschichtungszusammensetzung enthaltene Menge an wasserverdünbaren Bindemitteln und die in der Basisbeschichtungszusammensetzung enthaltene Menge an vernetzten Polyacrylatmikroteilchen addiert werden.)

Als Beispiele für einsetzbare wasserverdünbare Bindemittel werden wasserverdünbare Melaminharze, wasserverdünbare Polyesterharze, wasserverdünbare Polyacrylatharze, wasserverdünbare Polyether und wasserverdünbare Polyurethanharze sowie Mischungen dieser wasserverdünbaren Bindemittel genannt.

Wasserverdünbare Melaminharze sind an sich bekannt und werden in größerem Umfang eingesetzt. Es handelt sich hierbei i.a. um veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Ihre Wasserlöslichkeit hängt — abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst niedrig sein soll —, von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkanol- bzw. Ethylenglykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die größte Bedeutung haben methanolveretherte Melaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch butanolveretherte Melaminharze in wäßriger Phase dispergiert werden.

Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochveretherter Formaldehydkondensate mit Oxycarbonsäuren sind über ihre Carboxylgruppe nach Neutralisation wasserlöslich und können in den erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten sein.

Anstelle der beschriebenen Melaminharze können auch andere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Aminoharze, wie Harnstoffharze, eingesetzt werden.

Als wasserverdünbare Polyesterharze werden vorzugsweise Hydroxylgruppen tragende Polyesterharze eingesetzt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterharze enthalten als solubilisierende Gruppen vorzugsweise Carboxylatgruppen.

Wasserverdünbare Polyesterharze der oben beschriebenen Art sind an sich bekannt und können durch Umsetzung von mehrwertigen Polyolen mit Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden hergestellt werden.

Bevorzugt werden Polyesterharze mit einer mittleren Funktionalität pro Molekül von 2,5 bis 10 und mit einem mittleren Kondensationsgrad pro Molekül von 10 bis 25 eingesetzt. Der Kondensationsgrad gibt die Summe der Monomerbausteine in der Kette des Polymermoleküls an.

Die eingesetzten Polyesterharze weisen bevorzugt eine Säurezahl von höchstens 30 und eine Hydroxylzahl von höchstens 150 auf.

Für die Synthese der Polyesterharze bevorzugte Säurekomponenten sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte oder ungesättigte und/oder aromatische mehrbasische Carbonsäuren, vorzugsweise Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atomen pro Molekül oder deren veresterungsfähige Derivate (z. B. Anhydride oder Ester), z. B. Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Fumarsäure und Maleinsäure. Phthalsäureanhydrid ist die gebräuchlichste Säurekomponente. Die Polyesterharze sollen nicht mehr als 20 Mol-%, bezogen auf die einkondensierten Polycarbonsäurereste, Fumar- und Maleinsäurereste enthalten.

Für die Synthese der Polyester bevorzugte Polyole sind aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Alkohole mit 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen und 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, an nicht-aromatische C-Atome gebundene OH-Gruppen pro Molekül, z. B. Glykole, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, -1,3 und -1,4, 2-Ethylpropandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, Neopentylglykol, 2,2-Trimethylpentandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,2 und -1,4, 1,2- und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Adipinsäure-bis-(ethylenglykolester); Etheralkohole, wie Di- und Triethylenglykol, Dipropylenglykol; Dimethylolpropionsäure, oxalkylierte Bisphenole mit zwei C₂—C₃-Oxalkylgruppen pro Molekül, perhydrierte Bisphenole; Butantriol-1,2,4, Hexantriol-1,2,6, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit; kettenabbrechende einwertige Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Propanol, Butanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol, Hydroxypivalinsäure. Die gebräuchlichsten Alkohole sind Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Pentaerythrit.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyesterharze können auch mit Monocarbonsäure und Monoalkoholen modifiziert sein.

Als Beispiele für Monocarbonsäuren werden gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren, Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Hexahydrobenzoesäure und Abietinsäure genannt.

Als Beispiele für Monoalkohole werden Methanol, Propanol, Cyclohexanol, 2-Ethylhexanol und Benzylalkohol genannt.

Es ist auch möglich, bis zu 25% der Esterverbindungen durch Urethanbindungen zu ersetzen.

Bevorzugte Polyacrylatharze erhält man durch Copolymerisation von Vinyl- bzw. Vinylidenmonomeren, wie z. B. Styrol, α -Methylstyrol, o- bzw. p-Chlorstyrol, o-, m- oder p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, (Meth-)Acrylsäure, (Meth-)Acrylnitril, Acryl- und Methacrylsäurealkylester mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, beispielsweise Ethylacrylat, Methylacrylat, n- bzw. iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, tert.-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n- bzw. iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Isooctylmethacrylat und ggf. Mischungen derselben; Hydroxylal-

kyl(meth)acrylate mit 2 bis 8 C-Atomen in der Alkylgruppe, z. B. 2-Hydroxyethyl(meth-)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth-)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth-)acrylat; Trimethylolpropanmono(meth-)acrylat, Pentaerythritmono(meth-)acrylat und deren Ester mit Fettsäuren, Diester der Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente; Acrylnitril, (Meth)acrylsäureamid, Vinylester von Alkanmonocarbonsäuren mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat oder Mischungen der genannten Monomeren, N-Methoxymethyl(meth-)acrylsäureamid.

Bevorzugte Monomere sind Styrol und (Meth)Acrylsäurealkylester mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, das Veresterungsprodukt aus Fettsäure und Hydroxyalkylacrylaten und deren Mischungen.

Als Beispiele für wasserverdünnbare Polyether werden lineare oder verzweigte Poly(oxypropylen)glykole mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 1000, bevorzugt 600 bis 900, genannt.

Als wasserverdünnbare Bindemittel werden bevorzugt auch wasserverdünnbare Polyurethanharze allein oder in Kombination mit den oben beschriebenen anderen wasserverdünnbaren Bindemitteln eingesetzt.

Bevorzugt eingesetzte wasserverdünnbare Polyurethanharze sind die in der DE-OS-35 45 618 und US-PS-44 23 179 offenbarten Polyurethanharze.

Die wasserverdünnbaren Polyurethanharze der DE-OS 35 45 618 haben eine Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g und werden erhalten durch Umsetzung von

(A) linearen Polyether- und/oder Polyesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000,

(B) Diisocyanaten und

(C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei mindestens ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist,

ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit

(D) einem mindestens 3 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol, vorzugsweise Triol,

umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt worden ist. Beispiele für geeignete Komponenten (A) bis (D), Lösungsmittel sowie die genauen Reaktionsbedingungen sind der DE-OS 35 45 618, Spalte 6, Zeile 39 bis Spalte 13, Zeile 32 zu entnehmen.

Die wasserverdünnbaren Polyurethanharze der US-PS 44 23 179 sind herstellbar durch Umsetzung

(A) eines Diisocyanates,

(B) eines Polyesterpolyols und ggf. weiteren Polyolkomponenten, wobei es erfindungswesentlich ist, daß die Säurekomponente des Polyesters zu mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-%, aus einer Dimersäure und die restlichen 0–40 Gew.-% der Säurekomponente aus einer monomeren Carbonsäure oder ihrem Anhydrid mit bis zu 16 C-Atomen besteht.

(C) Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und mit zur Anionenbildung befähigten Gruppen und

(D) Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, wie z. B. multifunktionelle Alkohole.

Beispiele für geeignete Komponenten (A) bis (D), Lösungsmittel sowie die genauen Reaktionsbedingungen sind der US-PS 44 23 179, Spalte 3, Zeile 10 bis Spalte 7, Zeile 40 zu entnehmen.

Ganz besonders bevorzugt werden Basisbeschichtungszusammensetzungen eingesetzt, die als wasserverdünnbares Bindemittel ein wasserverdünnbares Melaminharz enthalten.

Wird das wasserverdünnbare Melaminharz zusammen mit anderen wasserverdünnbaren Bindemitteln eingesetzt, so beträgt bevorzugt der Anteil des Melaminharzes, bezogen auf den Bindemittelfestkörper 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen können auch blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel enthalten.

Vernetzte Polyacrylatmikroteilchen

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten

aber darauf zu achten, daß das gewählte Herstellverfahren gewährleistet, daß stabile Polyacrylatmikroteilchen-Dispersionen erhalten werden, d. h. daß keine Agglomeration der Mikroteilchen zu großen Teilchen auftritt.

So kann der Aufbau der Polyacrylatmikroteilchen mittels Dispersionspolymerisation in Gegenwart eines sterischen Stabilisators erfolgen, um stabile Mikroteilchen-Dispersionen zu erhalten. Die Polymerisation erfolgt in Wasser, das flüchtige organische Cosolventien enthält, so daß die eingesetzten Monomeren in dieser Mischung löslich sind. Die Reaktion wird bei Temperaturen durchgeführt, die mindestens 10°C oberhalb der Glasübergangstemperatur des gebildeten Polymers liegen. Einzelheiten dieses Verfahrens sind in der EP-A 38 127 sowie insbesondere in der veröffentlichten Britischen Patentanmeldung 20 39 497 (Anmelde-Nummer 79 40 088) beschrieben. Der sterische Stabilisator kann — wie in der EP 38 127 beschrieben — entweder zu der Reaktionsmischung zugesetzt werden oder in situ während der Polymerisationsreaktion gebildet werden.

Die Dispersion der vernetzten Polyacrylatmikroteilchen kann auch mit Hilfe der bekannten wäßrigen Emulsionspolymerisation (vgl. EP 38 127) oder mit Hilfe einer nicht-wäßrigen Dispersionspolymerisation mit anschließender Überführung der hergestellten Polymeren in eine wäßrige Phase hergestellt werden. Für eine detaillierte Beschreibung dieses letzten Verfahrens sei auf die veröffentlichte Britische Anmeldung 20 06 229 (Anmelde-Nummer 42 457/77) verwiesen.

Der Aufbau der vernetzten Polyacrylatmikroteilchen erfolgt — wie beschrieben — durch Polymerisation von einem oder mehreren Alkylestern der (Meth)Acrylsäure, polyfunktionellen Monomeren sowie ggf. weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Als Beispiele für geeignete Alkylester der Methacryl- und Acrylsäure seien Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat genannt. Für die Copolymerisation geeignete weitere ethylenisch ungesättigte Monomere sind beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, Styrol und Vinyltoluol.

Um vernetzte Mikroteilchen herzustellen, ist ferner der Einsatz von — in bezug auf die Polymerisationsreaktion — polyfunktionellen Monomeren erforderlich. Beispiele für derartige Monomere sind Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat oder Divinylbenzol. Es ist aber auch möglich, Monomere mit funktionellen Gruppen einzusetzen und eine Vernetzung der Polyacrylatmikroteilchen über eine Reaktion dieser funktionellen Gruppen während oder nach der Polymerisation zu erzielen. Beispiele für solche Monomeren sind die Kombination von Monomeren mit Epoxidgruppen, wie z. B. Glycidylmethacrylat und Monomeren mit Carboxylgruppen, wie z. B. Methacrylsäure, Monomeren mit Anhydrid- und Hydroxylgruppen sowie die Kombination von Monomeren mit Isocyanatgruppen und Monomeren mit Hydroxylgruppen. Wegen Einzelheiten für die Herstellung der vernetzten Polyacrylatmikroteilchen wird auf die EP-A-38 127 verwiesen.

Einsetzbar in den Beschichtungszusammensetzungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind außerdem polymere Mikroteilchen mit einer Größe oder einer Größenverteilung im Bereich von 0,01 bis 2 µm, die hergestellt worden sind durch Emulsionspolymerisation einer Mischung von ungesättigten Monomeren, von denen vorzugsweise ein Teil Carboxyl- oder Hydroxylgruppen enthält und ein Teil frei von Carboxyl- und Hydroxylgruppen ist und eines polyfunktionellen Vernetzers, wobei die Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase durchgeführt worden ist und während oder nach der Polymerisation das Wasser entfernt worden ist.

Derartige polymere Mikroteilchen sowie die Herstellung sogenannter Mikrogele sind beispielsweise in der EP 00 29 637 A2 beschrieben.

Als ungesättigte Monomere zur Herstellung der Mikroteilchen kommen beispielsweise einerseits Acrylsäure, Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat und andererseits Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest sowie Styrol und α -Methylstyrol in Betracht.

Als polyfunktionelle Vernetzer sind Verbindungen mit zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen geeignet, die zu vernetzten, in der Überzugsmasse unlöslichen Mikroteilchen führen. Beispiele hierfür sind: Ethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylcrotonat, Vinylacrylat, Divinylacetylen, Trivinylbenzol, Glycerintrimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Triallylcyanurat, Divinylethan und ähnliche Verbindungen, wie sie in der EP 00 29 637 A2 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 13 Gew.-%, vernetzte Polyacrylatmikroteilchen der oben beschriebenen Art. Bezogen auf den Bindemittelfestkörper beträgt der Anteil an vernetzten Polyacrylatmikroteilchen 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 80 Gew.-%.

Unter "Bindemittelfestkörper" wird die Summe der in einer Basisbeschichtungszusammensetzung enthaltenen Menge an wasserverdünnbaren Bindemitteln und der in der Basisbeschichtungszusammensetzung enthaltenen Menge an vernetzten Polyacrylatmikroteilchen verstanden. Diese Summe wird üblicherweise auf das Gesamtgewicht der Basisbeschichtungszusammensetzung bezogen. Der Bindemittelfestkörper der erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen beträgt bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%.

Pigmente

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen können alle für das base coat/clear coat-Verfahren geeigneten Pigmente enthalten. Als Beispiel seien Titandioxyd, Graphit, Ruß, Phthalocyaninblau, Chromoxyd, Perylentetracarbonsäureimide und dergleichen genannt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten ganz besonders bevorzugt Metallplättchenpigmente, besonders bevorzugt Aluminiumplättchen, als Pigmente. Die Metallplättchenpigmente können auch zusammen mit Farbpigmenten eingesetzt werden. In diesem Fall wird Art und Menge der Farbpigmente so gewählt, daß der erwünschte Metalleffekt nicht unterdrückt wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen können anstelle oder in Kombination mit Metallplättchenpigmenten auch andere Effektpigmente, wie z. B. mit Metalloxiden beschichtete Glimmerplättchen (sog. Mica) enthalten.

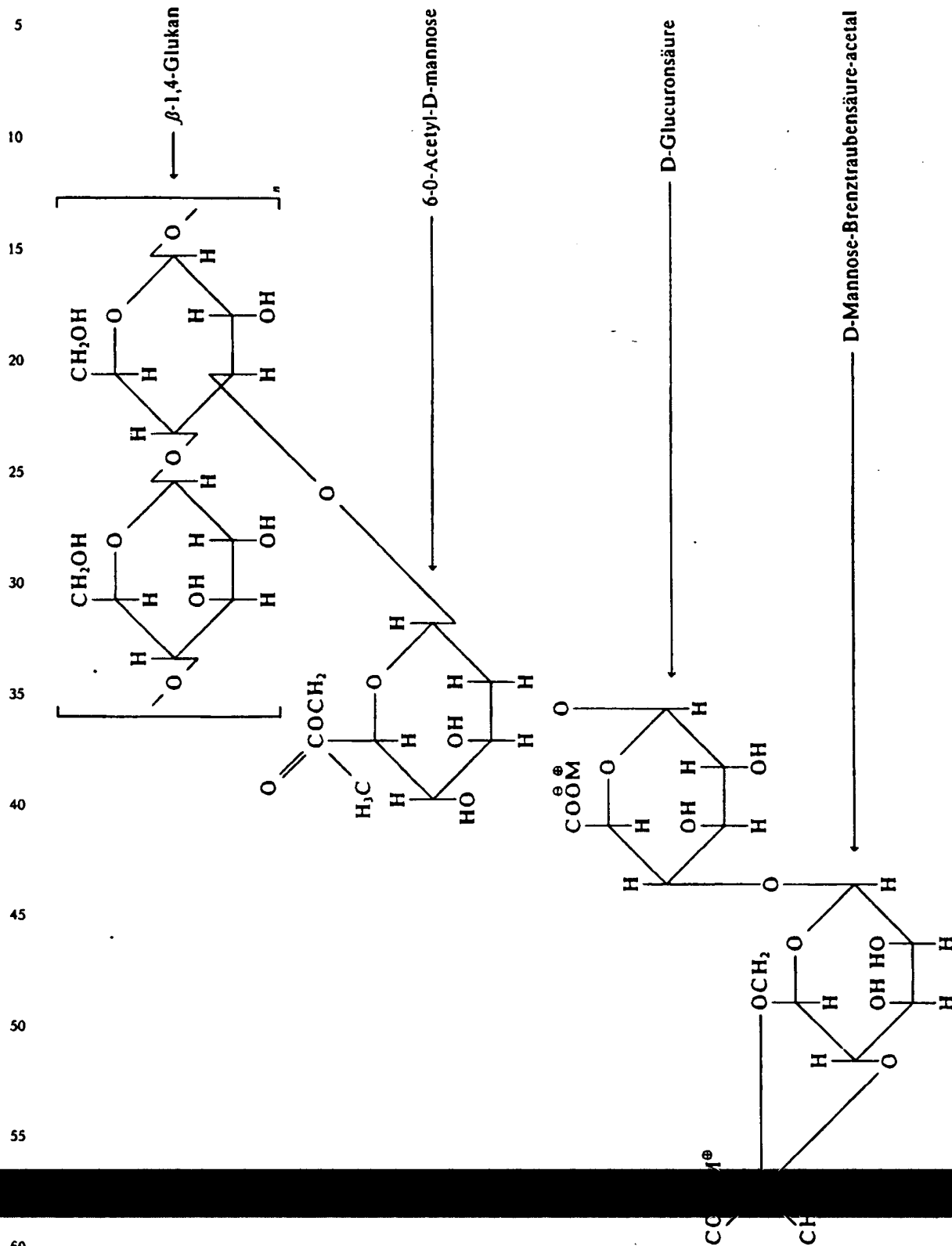
Der Metallplättchenpigmentgehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen beträgt — bezogen auf den Bindemittelfestkörper — bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-%.

Verdickungsmittel

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten 0,1 bis 5,0 Gew.-%,

bevorzugt 1,0 bis 3,0 Gew.-% auf den Bindemittelfestkörper, Xanthan als Verdickungsmittel.

Xanthan ist ein vom Bakterienstamm *Xanthomonas campestris* abgeschiedenes hochpolymeres Heteropolysaccharid (Molmasse etwa 2 Millionen) mit folgender Struktur:



Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen können auch weitere übliche Zusätze, wie Füllstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufsmittel, Entschäumer und Katalysatoren, einzeln oder im Gemisch in den üblichen Mengen enthalten.

Nach Applikation der Basisbeschichtungszusammensetzungen wird nach einer kurzen Abluftzeit ohne Einbrennschritt mit einer geeigneten transparenten Deckschichtzusammensetzung überlackiert. Es können konventionelle organische Lösemittel enthaltende Klarlacke, wasserverdünnbare Klarlacke oder Pulverklarlacke aufgebracht werden.

Schließlich wird die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt.

Die Erfindung betrifft auch pseudoplastische und/oder thixotrope wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die zur Herstellung der Basisschicht von Zweischichtlackierungen des base coat/clear coat-Typs geeignet sind und die Wasser, gegebenenfalls Lösemittel, wasserverdünnbare Bindemittel, vernetzte Polyacrylatmikroteilchen mit einem Durchmesser von 0,01 bis 10 µm Pigmentteilchen und ein Verdickungsmittel enthalten, und die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper, Xanthan enthalten.

Zur näheren Beschreibung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen wird auf die Seiten 5 bis 17 dieser Beschreibung verwiesen.

Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem vorbehandelte Metallsubstrate in Frage; es können auch nicht vorbehandelte Metalle und beliebige andere Substrate, z. B. Holz oder Kunststoffe, unter Verwendung der erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen mit einer mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Beschichtung überzogen werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Darstellung einer wäßrigen Dispersion von vernetzten Polyacrylatmikroteilchen analog Beispiel 3 der EP-A 38 127

Aus folgenden Komponenten wird eine Monomerenmischung hergestellt:

18,350 Gew.-Teile Methylmethacrylat
1,340 Gew.-Teile Allylmethacrylat
4,700 Gew.-Teile Styrol
18,800 Gew.-Teile Butylacrylat
1,410 Gew.-Teile Methacrylsäure
0,159 Gew.-Teile Primär-octylmercaptan
0,185 Gew.-Teile Ammoniumsalz des Sulfats von (Nonylphenol + 5 mol Ethylenoxid).

In den Initiatortank werden eingewogen und vermischt:

0,130 Gew.-Teile Ammoniumpersulfat
4,010 Gew.-Teile entionisiertes Wasser.

Weiterhin wird eine Lösung eines oberflächenaktiven Mittels aus 20,000 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 20,000 Gew.-Teilen des Ammoniumsalzes des Sulfates von (Nonylphenol + 5 mol Ethylenoxid) bereitet.

In einen mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und 2 getrennten Flüssigkeitszulaufen ausgestatteten Reaktor werden 47,641 Gew.-Teile entionisiertes Wasser und 0,100 Gew.-Teile der oben beschriebenen Lösung des oberflächenaktiven Mittels eingewogen und auf 80–85°C aufgeheizt. Dann werden 2,000 Gew.-Teile der Monomerenmischung zudosiert und der Reaktorinhalt für 15 min. bei 80–85°C gehalten. Nun werden aus dem Initiatortank 1,068 Gew.-Teile der Initiatorlösung zudosiert und die Reaktionsmischung für 20 min. bei 80–85°C gehalten. Dann wird im Laufe von 5 h eine Mischung aus 42,944 Gew.-Teilen der oben beschriebenen Monomerenmischung und 2,350 Gew.-Teilen Hydroxyisopropylmethacrylat mit einer konstanten Zugabemenge zudosiert. Gleichzeitig werden während dieser 5 h über einen separaten Zulauf 3,672 Gew.-Teile der Initiatorlösung, ebenfalls mit einer konstanten Zugabemenge, zudosiert. Danach wird der Reaktorinhalt noch 1 h bei 80–85°C gehalten und dann abgekühlt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion von vernetzten Polyacrylatmikroteilchen.

Beispiel 1

Nach allgemein bekannten Methoden (vgl. z. B. EP 38 127, Beispiel 3) wird eine Basisbeschichtungszusammensetzung aus den in Tabelle 1 angegebenen Komponenten hergestellt. Der so erhaltene Metallic-Basislack 1 weist einen pH-Wert von 7,6 und eine im DIN 4-Becher nicht mehr korrekt meßbare Viskosität auf. Trotz der relativ hohen Viskosität läßt sich der Basislack wegen des stark strukturviskosen (pseudoplastischen) Fließverhaltens durch pneumatische Zerstäubung problemlos applizieren. Mit diesem Basislack 1 wurden analog Beispiel 3 der EP-A1 38 127 Zweischicht-Metalleffektlackierungen nach dem üblichen "naß-in-naß"-Verfahren hergestellt.

Vergleichsbeispiel

Analog zu Beispiel 1 wird eine Basisbeschichtungszusammensetzung aus den in Tabelle 1 angegebenen Komponenten hergestellt. Der so erhaltene Metallic-Basislack 2 weist ebenfalls einen pH-Wert von 7,6 und eine

im DIN 4-Becher nicht mehr korrekt meßbare Viskosität auf. Auch dieser Basislack 2 kann problemlos mittels pneumatischer Zerstäubung appliziert werden. Analog Beispiel 1 wurde mit diesem Basislack 2 — wie in Beispiel 3 der EP-A1 38 127 beschrieben — eine Zweischicht-Metalleffektlackierung nach dem üblichen "naß-in-naß"-Verfahren hergestellt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Basislacke in Gew.-Teile

	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel
Acrysol ASE-60 ^{®1)}	—	2,0
entionisiertes Wasser	25,1	35,3
Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser)	0,20	2,0
Rhodopol 50 MD ^{®2)} (2%ig in Wasser)	14,0	—
Mikrogeldispersion ³⁾	40,0	40,0
Aluminiumbronze (65%ig)	4,0	4,0
Butylglykol	11,9	11,9
Cymel 301 ^{®4)}	2,9	2,9
Polypropylenglykol (mittlere Molmasse 420)	1,9	1,9
Summe	100,0	100,0

¹⁾ handelsübliches Verdickungsmittel auf der Basis eines Säure enthaltenden Acryldispersions-Polymer mit einem Feststoffgehalt von 28%,

²⁾ handelsübliches Xanthan mit der mittleren Molmasse von ca. $2 \cdot 10^6$

³⁾ oben beschriebene Dispersion von Polyacrylatmikroteilchen, mit Dimethylethanolamin neutralisiert auf pH-Wert von 7,65 und mit entionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 28% verdünnt,

⁴⁾ handelsübliches Hexamethoxymethylmelamin.

Ergebnisse

Der erfindungsgemäße Basislack 1 weist den gleichen guten metallischen Effekt, die gleiche verminderte Ablaufneigung an senkrechten Flächen und den gleichen Grad an Pseudoelastizität auf wie der Basislack 2 des Vergleichsbeispiels, obwohl nur die Hälfte an Verdickungsmittel eingesetzt wurde (14 Gew.-Teile des 2%igen Rhodopal 50 MD[®] enthalten 0,28 Gew.-Teile Xanthan, während 2 Gew.-Teile des 28%igen Acrysol ASE-60[®] 0,56 Teile des Acryldispersions-Polymers enthalten).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei welchem

(1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine pseudoplastische und/oder thixotrope wasserverdünnbare Basisbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird, wobei diese Basisbeschichtungszusammensetzung Wasser, gegebenenfalls organische Lösemittel, wasserverdünnbare Bindemittel, vernetzte Polyacrylatmikroteilchen mit einem Durchmesser von 0,01 bis 10 µm, Pigmentteilchen und ein Verdickungsmittel enthält,

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper, Xanthan enthält.

3. Pseudoplastische und/oder thixotrope wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die zur Herstellung der Basisschicht von Zweischichtlackierungen des base coat/clear coat-Typs geeignet sind und die Wasser, gegebenenfalls Lösemittel, wasserverdünnbare Bindemittel, vernetzte Polyacrylatmikroteilchen mit einem Durchmesser von 0,01 bis 10 µm, Pigmentteilchen und ein Verdickungsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper, Xanthan enthalten.

4. Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper, Xanthan enthalten.